

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-36159

(43) 公開日 平成7年(1995)2月7日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 C 7/38

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 31 頁)

(21) 出願番号 特願平5-179283

(22) 出願日 平成5年(1993)7月20日

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 杉野 元昭

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内

(72) 発明者 朝武 敦

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内

(72) 発明者 金子 豊

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内

(54) 【発明の名称】 新規な写真用カプラー

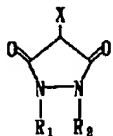
(57) 【要約】

【目的】 本発明の第1目的は、カラー写真用素材として用いられる新規な写真用カプラーを提供することにある。本発明の第2の目的は、発色性に優れ、かつ、熱・湿度および光に対し色相の変化を起こさないマゼンタ色素画像を形成する写真用カプラーを提供することにある。

【構成】 本発明の上記目的は下記一般式〔I〕で表される写真用カプラーによって達成された。

【化1】

一般式〔I〕



1

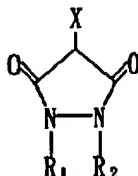
2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式〔I〕で表される写真用カプラー。

【化1】

一般式〔I〕



〔式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は水素原子又は置換基を表し、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>は互いに縮合して環を形成してもよく、Xは発色現像主薬の酸化体と反応して離脱する基を表す。〕

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はカラー写真用素材として用いられる新規な写真用カプラーに関し、詳しくは堅牢性に優れた色素画像を与えるカラー写真用カプラーに関する。

【0002】

【従来の技術】ハロゲン化銀写真感光材料を露光後、発色現像処理することにより、酸化された芳香族第1級アミン発色現像主薬と色素形成カプラーが反応して色素が生成し、色画像が形成される。

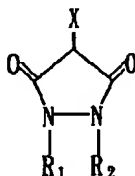
【0003】一般に、この写真方法においては減色法による色再現法が用いられ、イエロー、マゼンタ及びシアンの色画像が形成される。

【0004】上記のイエロー色画像を形成させる為に用いられるカプラーとしては、例えばアシルアセトアニリド系カプラーがあり、又、マゼンタ色画像形成用カプラーとしては、例えばピラソロン系カプラーが知られており、更にシアン色画像形成用カプラーとしては、例えばフェノール又はナフトール系カプラーが一般的に知られている。

【0005】そして、このようにして得られる色素画像は、長時間光に曝されても、又、高温、高温下に保存されても変退色しないことが望まれる。

【0006】ところで、従来マゼンタ色素画像形成カプラーとして広く実用に供され、研究されてきた5-ピラソロン系カプラーから形成される色素は、熱、光に対する堅牢性は優れているものの、黄色成分を有する不要吸収が存在する為、色濁りの原因となっていた。この解決手段としてピラソロベンズイミダゾール、インダゾロン、

一般式〔I〕



ピラソロトリアゾール、イミダゾピラゾール、ピラソロピラゾール、ピラソロテトラゾール系等のカプラーが提案され、事実これらカプラーから形成される色素は色再現上好ましいものである。しかし、これらのカプラーは光に対する堅牢性が著しく低く、変退色を引き起こすという欠点を有している。

【0007】又、シアン色素を形成する為のカプラーとして研究が進められているフェノール系カプラーは、置換基の工夫などにより、それぞれ分光吸収特性、耐光性及び耐熱・耐湿性の改良が計られているが、これらを全て満足するような化合物は未だ得られていない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】カラー写真用素材として用いられるカプラーの発色性、およびカプラーから形成される色素画像について、分光吸収特性の改良、光、熱、湿度に対する堅牢性の向上が計られているが、いまだに充分に満足するレベルに達しておらず、カプラーの探索が鋭意行われているのが現状である。

【0009】特にマゼンタ色素画像を形成するカプラーについては、ピラソロベンズイミダゾール、ピラソロトリアゾール等の新規化合物が数々提案されている。これらは黄色成分を有する不要吸収をもたない、色再現上好ましい色素画像を形成するが、カプラーの光堅牢性が著しく低く、色素画像の変退色を引き起こすという重大な欠点を有している。

【0010】一方米国特許2,427,911号に記載されている3,5-ピラソリジンジオンマゼンタカプラーは、発色性が低く、近年要求されている高濃度の発色性を満たし得ないものである。

【0011】従って本発明の第1目的は、カラー写真用素材として用いられる新規な写真用カプラーを提供することにある。

【0012】本発明の第2の目的は、発色性に優れ、かつ、熱・湿度および光に対し色相の変化を起こさないマゼンタ色素画像を形成する写真用カプラーを提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は下記一般式〔I〕で表される写真用カプラーによって達成された。

【0014】

【化2】

3

【0015】式中、 $R_1$ 及び $R_2$ は水素原子又は置換基を表し、 $R_1$ と $R_2$ は互いに縮合して環を形成してもよく、 $X$ は発色現像主薬の酸化体と反応して離脱する基を表す。

【0016】以下、より具体的に本発明を説明する。

【0017】一般式〔I〕における $R_1$ 及び $R_2$ の表す置換基としては、特に制限はないが、代表的には、アルキル、アリール、アルケニル、シクロアルキル等の各基が挙げられるが、この他にシクロアルケニル、アルキニル、複素環、スルホニル、スルフィニル、ホスホニル、アシル、カルバモイル、スルファモイル、シアノ、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、スルホン酸等の各基、ならびにスピロ化合物残基、有橋炭化水素化合物残基等も挙げられる。

【0018】 $R_1$ 及び $R_2$ の表す置換基のうち、アルキル基としては、炭素数1～32のものが好ましく、直鎖でも分岐でもよい。

【0019】アルケニル基としては、炭素数2～32のもの、シクロアルキル基としては、炭素数3～12、特に5～7のものが好ましく、アルケニル基は直鎖でも分岐でもよい。

【0020】シクロアルケニル基としては、炭素数3～12、特に5～7のものが好ましい。スルホニル基としてはアルキルスルホニル基、アリールスルホニル基等；スルフィニル基としてはアルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基等；ホスホニル基としてはアルキルホスホニル基、アルコキシホスホニル基、アリールオキシホスホニル基、アリールホスホニル基等；アシル基としてはアルキルカルボニル基、アリールカルボニル基等；カルバモイル基としてはアルキルカルバモイル基、アリールカルボニル基等；スルファモイル基としてはアルキルスルファモイル基、アリールスルファモイル基等；複素環基としては5～7員のものが好ましく、具体的には2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基、1-ピロリル基、1-テトラゾリル基等；

4

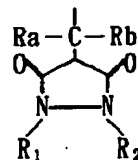
スピロ化合物残基としてはスピロ〔3,3〕ヘプタン-1-イル等；有橋炭化水素化合物残基としてはビスクロ〔2,2,1〕ヘプタン-1-イル、トリシクロ〔3,3,1,1<sup>3'</sup>〕デカン-1-イル、7,7-ジメチル-ビスクロ〔2,2,1〕ヘプタン-1-イル等が挙げられる。

【0021】上記の基は、更に長鎖炭化水素基やポリマー残基などの耐拡散性基等の置換基を有していてもよい。

【0022】 $X$ の表す発色現像主薬の酸化体との反応により離脱しうる基としては、例えばハロゲン原子（塩素原子、臭素原子、弗素原子等）及びアルコキシ、アリールオキシ、複素環オキシ、アシルオキシ、スルホニルオキシ、アルコキシカルボニルオキシ、アリールオキシカルボニル、アルキルオキザリルオキシ、アルコキシオキザリルオキシ、アルキルチオ、アリールチオ、複素環チオ、アルキルオキシチオカルボニルチオ、アシルアミノ、スルホンアミド、N原子で結合した含窒素複素環、アルキルオキシカルボニルアミノ、アリールオキシカルボニルアミノ、カルボキシル、及び下記に示す基。

【0023】

〔化3〕



【0024】（ $R_1$ 及び $R_2$ は前記 $R_1$ 及び $R_2$ と同義であり、 $R_a$ 及び $R_b$ は水素原子、アリール基、アルキル基又は複素環基を表す。）等の各基が挙げられる。

【0025】次に一般式〔I〕で表される本発明の化合物の具体例を示すが本発明はこれらに限定されるものではない。

【0026】

〔化4〕

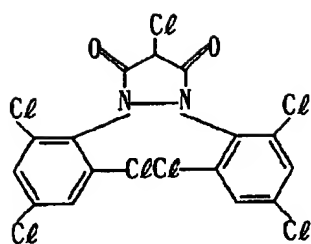
(4)

特開平7-36159

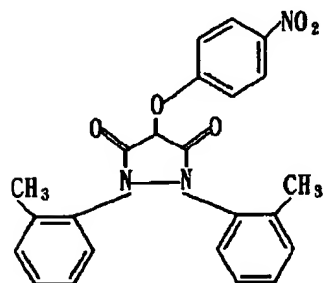
5

6

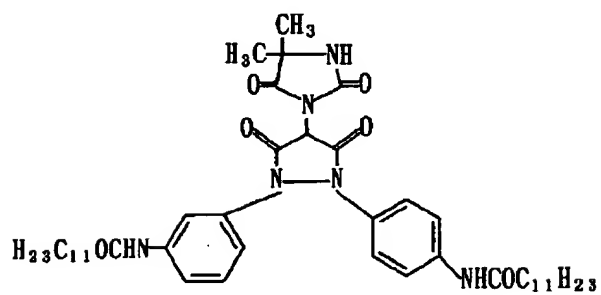
1



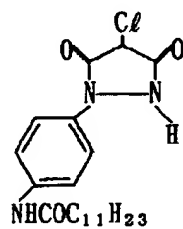
2



3



4



【0027】

40 【化5】

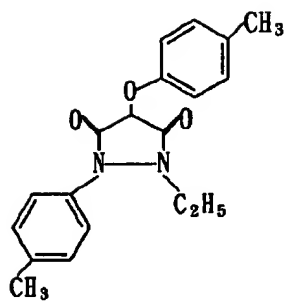
(5)

特開平7-36159

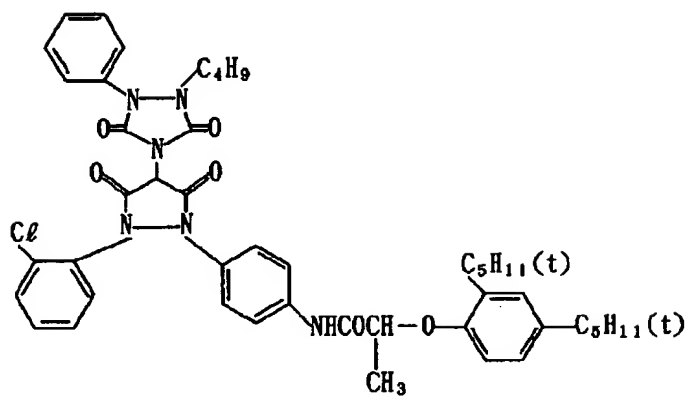
5

7

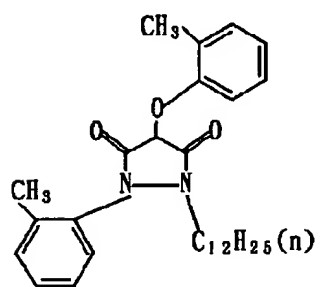
8



6



7



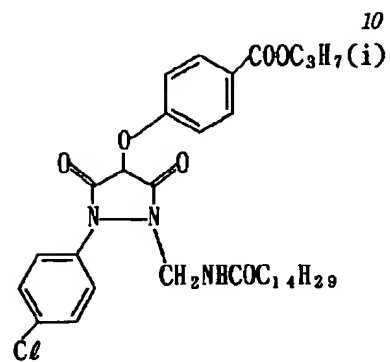
【0028】

【化6】

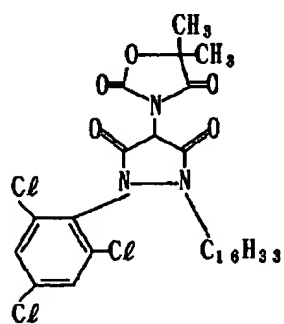
(6)

特開平7-36159

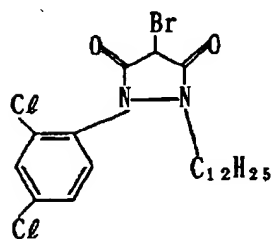
9  
8



9



10



【0029】

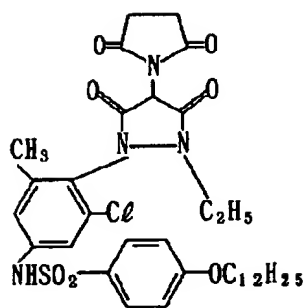
【化7】

(7)

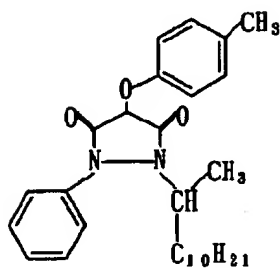
特開平7-36159

11  
11

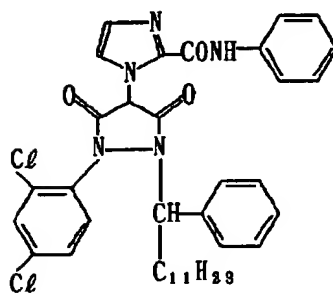
12



12



13



【0030】

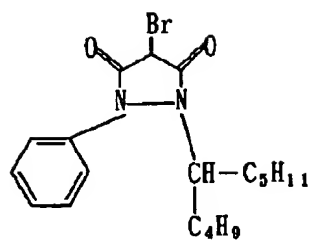
【化8】

(8)

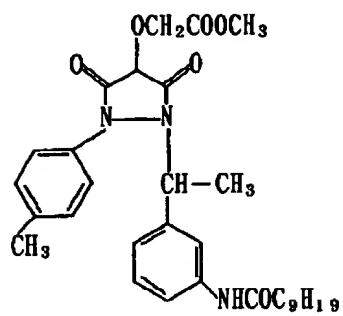
特開平7-36159

13  
14

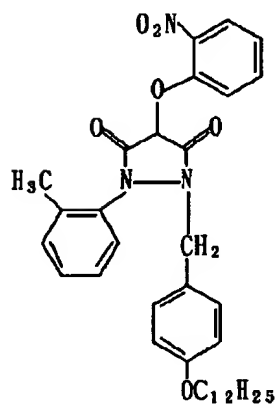
14



15



16



【0031】

【化9】

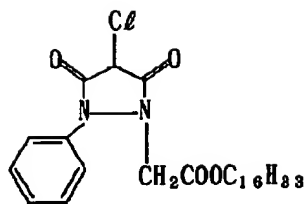


(9)

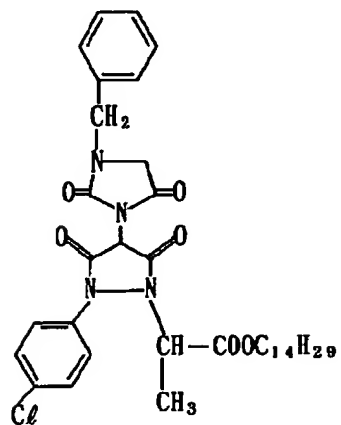
特開平7-36159

15  
17

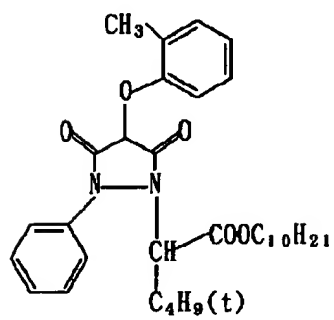
16



18



19



[0032]

[化10]

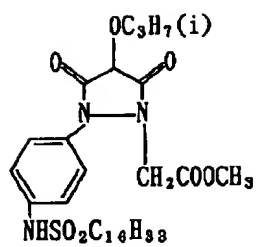
(10)

特開平7-36159

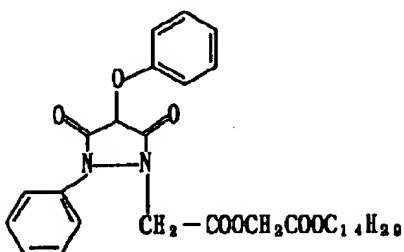
17

18

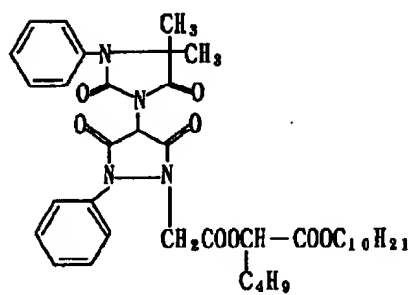
20



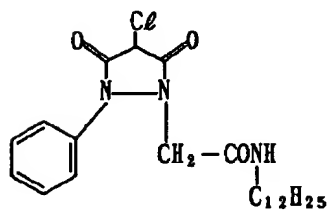
21



22



23



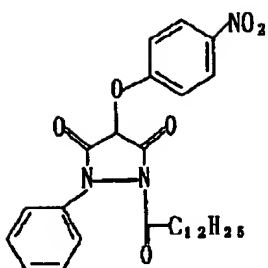
【0033】

40 【化11】

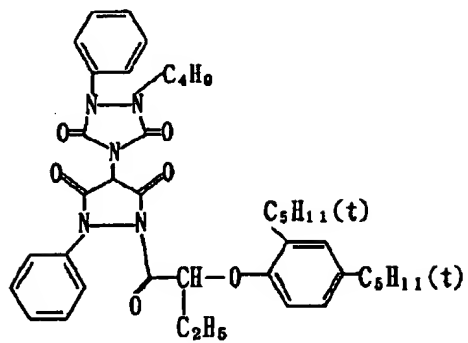
19

20

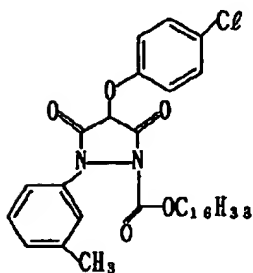
24



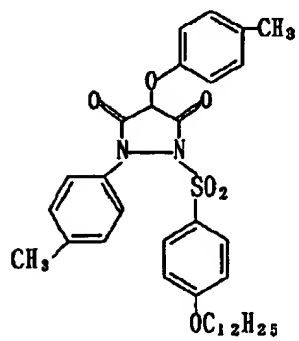
25



26



27



【0034】

【化12】

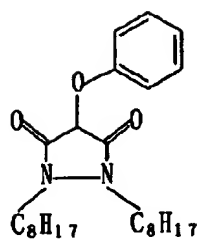
(12)

特開平 7 - 3 6 1 5 9

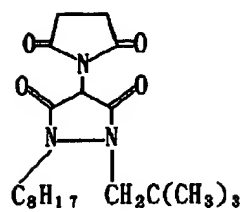
21

22

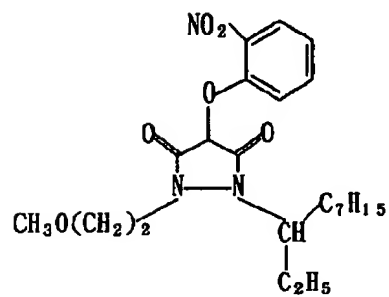
28



29



30

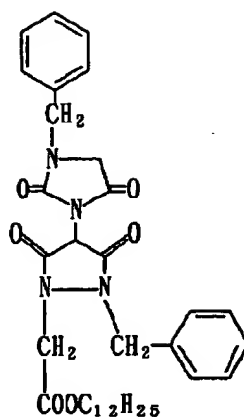


【0035】

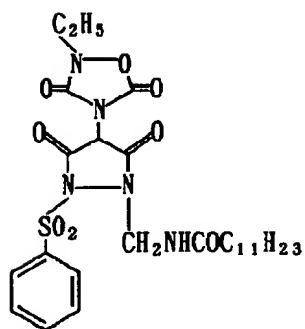
【化13】

23  
31

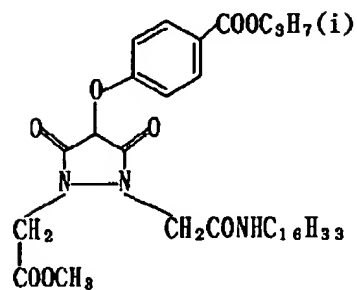
24



32



33

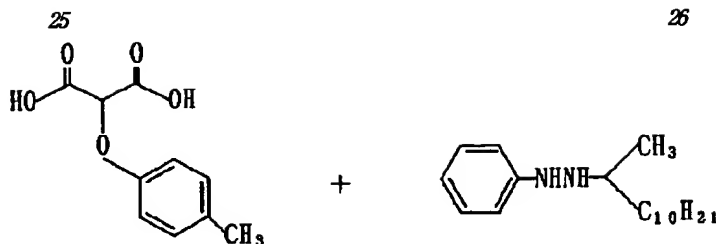


【0036】一般式〔1〕で表されるカブラーは、種々の合成法によって合成できるが、例えば以下の反応式に示すようにマロン酸誘導体と1,2-ジ置換ヒドラジンの脱

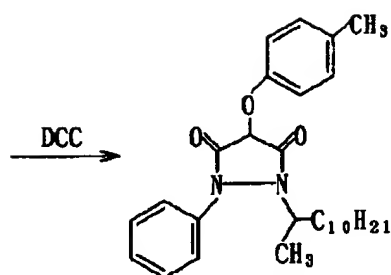
40 水縮合により、合成することができる。

【0037】

【化14】



中間体 1



例示化合物No. 12

【0038】中間体1の合成  
 ブロモマロン酸ジエチル18gにアセトン70ml、パラクレゾール9.1g、炭酸カリウム15.0gを加え1時間加熱還流した。反応液を濾過して固形物を除き、濾液を減圧濃縮して得られる油状物にメタノール50mlを加え、これに加温しながら、水酸化カリウム、9.6gを水30mlに溶かした水溶液をゆっくりと加え、15分50℃で加温した。次に反応液を氷冷しながら、希塩酸を加えpHを約1とし、酢酸エチルで抽出した。水層はさらに酢酸エチルで3回抽出した。酢酸エチルを留去し、得られる固体をクロロホルムで洗浄し、中間体1を白色固体で9.9g得た。<sup>1</sup>HNMR、IR、マスペクトルにより構造を確認した。

【0039】例示化合物No.12の合成  
 フェニルヒドラジン6.1gに2-ドデカノン10.7gを加え、室温で30分攪拌した。反応液を酢酸エチルで抽出し、パラジウム-炭素触媒を加え、水素添加した。触媒を濾別し、反応液を減圧濃縮して得られる油状物にテトラヒドロフラン300ml、ジシクロヘキシルカルボジイミド23.5gを加え、氷冷下中間体1を9.6g少量づつ加えた。

【0040】更にこの反応液を氷冷下で1時間攪拌し、反応液を濾過して固形物を除き、濾液を減圧下濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフにて精製して、例示化合物12を14.5g得た。<sup>1</sup>HNMR、IR、マスペクトルにより構造を確認した。

【0041】本発明のカプラーは通常ハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-3}$ モル～1モル、好ましくは $1 \times 10^{-2}$ モル～ $8 \times 10^{-1}$ モルの範囲で用いることができる。

【0042】また本発明のカプラーは他の種類のマゼンタカプラーと併用することもできる。

20 【0043】本発明のカプラーには、通常の色素形成カプラーにおいて用いられる方法および技術が同様に適用される。

【0044】本発明のカプラーには、いかなる発色法によるカラー写真形成用素材としても用いることができるが、具体的には、外式発色法および内式発色法が挙げられる。外式発色法として用いられる場合、本発明のカプラーはアルカリ水溶液あるいは有機溶媒（例えばアルコールなど）に溶解して、現像処理液中に添加し使用することができる。

30 【0045】本発明のカプラーを内式発色法によるカラー写真形成用素材として用いる場合、本発明のカプラーは写真感光材料中に含有させて使用する。

【0046】典型的には、本発明のカプラーをハロゲン化銀乳剤に配合し、この乳剤を支持体上に塗布してカラー感光材料を形成する方法が好ましく用いられる。本発明のカプラーは、例えばカラーのネガ及びポジフィルム並びにカラー印画紙などのカラー写真感光材料に用いられる。

40 【0047】このカラー印画紙を初めとする本発明のカプラーを用いた感光材料は、単色用のものでも多色用のものでもよい。多色用感光材料では、本発明のカプラーはいかなる層に含有させてもよいが、通常は緑色感光性ハロゲン化銀乳剤層に含有させる。多色用感光材料はスペクトルの3原色領域のそれぞれ感光性を有する色素画像形成構成単位を有する。各構成単位は、スペクトルのある一定領域に対して感光性を有する単層または多層乳剤層から成ることができる。画像形成構成単位の層を含めて感光材料の構成層は、当業界で知られているように種々の順序で配列することができる。典型的な多色用感光材料は、少なくとも1つのシアンカプラーを含有する

少なくとも1つの赤色感光性ハロゲン化銀乳剤層からなるシアン色素画像形成構成単位、少なくとも1つのマゼンタカプラーを含有する少なくとも1つの緑色感光性ハロゲン化銀乳剤層からなるマゼンタ色素画像形成構成単位（マゼンタカプラーの少なくとも1つは本発明のマゼンタカプラーである。）、少なくとも1つのイエローカプラーを含有する少なくとも1つの青色感光性ハロゲン化銀乳剤層からなるイエロー色素画像形成構成単位を支持体上に持たされたものからなる。

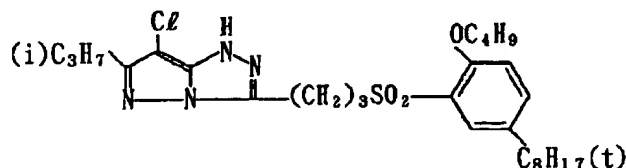
【0048】感光材料は、追加の層たとえばフィルター層、中間層、保護層、下塗り層等を有することができる。本発明のカプラーを乳剤に含有せしめるには、従来公知の方法に従えばよい。例えばトリクレジルホスフェート、ジブチルフタレート等の沸点が175℃以上の高沸点有機溶媒または酢酸ブチル、プロピオン酸ブチル等の低沸点溶媒のそれぞれ単独にまたは必要に応じてそれらの混合液に本発明のカプラーを単独または併用して溶解した後、界面活性剤を含むゼラチン水溶液と混合し、次に高速度回転ミキサーまたはコロイドミルで乳化した後、ハロゲン化銀に添加して本発明に使用するハロゲン化銀乳剤を調製することができる。

【0049】本発明のカプラーを用いた感光材料に好ましく用いられるハロゲン化銀組成としては、塩化銀、塩臭化銀または塩沃臭化銀がある。また更に、塩化銀と臭化銀の混合物等の組合せ混合物であってもよい。即ち、ハロゲン化銀乳剤がカラー用印画紙に用いられる場合には、特に速い現像性が求められるので、ハロゲン化銀のハロゲン組成として塩素原子を含むことが好ましく、少なくとも1%の塩化銀を含有する塩化銀、塩臭化銀または塩沃臭化銀であることが特に好ましい。

【0050】ハロゲン化銀乳剤は、常法により化学増感される。また、所望の波長域に光学的に増感できる。

【0051】ハロゲン化銀乳剤には、感光材料の製造工程、保存中、あるいは写真処理中のカプラーの防止、及び/又は写真性能を安定に保つことを目的として写真業界においてカプラー防止剤または安定剤として知られている化合物を加えることができる。

#### 比較カプラー a



【0062】第2層：保護層  
ゼラチン0.50gを含む保護層。尚、硬膜剤として2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジンナトリウム塩をゼラチン1g当たり0.017gになるよう添加した。

【0063】次に、試料1において使用した比較カプラー

\*【0052】本発明のカプラーを用いたカラー感光材料には、通常感光材料に用いられる色カプラー防止剤、色素画像安定化剤、紫外線防止剤、帯電防止剤、マット剤、界面活性剤等を用いることができる。

【0053】これらについては、例えばリサーチ・ディスクロージャー（Research Disclosure）176巻、22～31頁（1978年12月）の記載を参考にすることができる。

【0054】本発明のカプラーを用いたカラー写真感光材料は、当業界公知の発色現像処理を行うことにより画像を形成することができる。

【0055】本発明に係るカプラーを用いたカラー写真感光材料は、親水性コロイド層中に発色現像主薬を発色現像主薬そのものとして、あるいはそのプレカーサーとして含有し、アルカリ性の活性化浴により処理することもできる。

【0056】本発明のカプラーを用いたカラー写真感光材料は、発色現像後、漂白処理、定着処理を施される。漂白処理は定着処理と同時に進めてもよい。

【0057】定着処理の後には、通常は水洗処理が行われる。また水洗処理の代替えとして安定化処理を行ってもよいし、両者を併用してもよい。

【0058】

【実施例】次に、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0059】実施例1

ポリエチレンで両面ラミネートした紙支持体上に下記の各層を支持体側より順次塗設し、緑色感光性カラー感光材料試料1を作成した。尚、以下の実施例において、化合物の添加量は特に断りのない限り1m<sup>2</sup>当たりを示す（ハロゲン化銀は銀換算値）。

【0060】第1層：乳剤層

ゼラチン1.4g、緑感性塩臭化銀乳剤（臭化銀85モル%含有）0.35g及びジオクチルフタレート1.35gに溶解した下記比較カプラーa 5.4×10<sup>-4</sup>モルからなる緑感光性乳剤層。

【0061】

【化15】

—aを、表1に示す本発明によるカプラー（添加量は比較カプラーaと同モル量）に代えた以外は全く同様にして、本発明の試料2～13を作成した。

【0064】

【表1】

試料No.	使用カラー	色素残存率(%)		備 考
		耐熱湿性	耐光性	
1	比較カラー a	90	31	比 較
2	例示-3	93	63	本発明
3	例示-6	92	60	"
4	例示-8	90	59	"
5	例示-12	94	66	"
6	例示-15	92	62	"
7	例示-16	91	63	"
8	例示-19	96	67	"
9	例示-23	94	60	"
10	例示-25	93	61	"
11	例示-27	96	60	"
12	例示-30	93	62	"
13	例示-33	92	64	"

【0065】各試料には硬膜剤、活性剤、防曇剤（2-メチルイソチアゾール-3-オン及び5-クロロ-2-メチルイソチアゾール-3-オンの混合物）を添加した。 \*従ってウェッジ露光を与えた後、次の工程で現像処理を行った。

20 【0067】

【0066】上記で得た試料1～13は、それぞれ常法に\*

（現像処理工程）

発色現像	38℃	3分30秒
漂白定着	38℃	1分30秒
安定化処理／又は水洗処理		
	25℃～30℃	3分
乾 燥	75℃～80℃	2分

各処理工程において使用した処理液組成は、下記の如く ※【0068】である。

※

（発色現像液）

ベンジルアルコール	15ml
エチレングリコール	15ml
亜硫酸カリウム	2.0g
臭化カリウム	0.7g
塩化ナトリウム	0.2g
炭酸カリウム	30.0g
ヒドロキシルアミン硫酸塩	3.0g
ポリリン酸（TPPS）	2.5g
3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタンスルホンアミドエチル	
アニリン硫酸塩	5.5g
蛍光増白剤（4,4'-ジアミノスチルベンジルスルホン酸誘導体）	1.0g
水酸化カリウム	2.0g

水を加えて全量を1 lとし、pH10.20に調整する。 ★ ★【0069】

（漂白定着液）

エチレンジアミン四酢酸第2鉄アンモニウム二水塩	60g
エチレンジアミン四酢酸	3g
チオ硫酸アンモニウム（70%溶液）	100ml
亜硫酸アンモニウム（40%溶液）	27.5ml

水を加えて全量を1 lとし、炭酸カリウム又は水酢酸で pH7.1に調整する。 【0070】

50



31

32

(安定化液)

5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン  
エチレングリコール

1.0g

10g

水を加えて1 lとする。

【0071】上記で処理された試料1~13について、濃度計(コニカ株式会社製KD-7R型)を用いて濃度を測定した。更に上記各処理済試料を高温・高温(60℃、80%RH)雰囲気下に14日間放置し、色素画像の耐熱・耐湿性を調べた。得られた結果を表1に示す。但し、色素画像の耐熱・耐湿性は初濃度1.0に対する耐熱・耐湿試験後の色素残留パーセントで表す。

【0072】又、各試料をキセノンフェードメータで100時間照射した後、濃度を測定し初濃度1.0に対する耐光試験後の色素残存率から色素画像の対光性を調べた。この結果も併せて表1に示す。

\*【0073】表1の結果から明らかなように、本発明による一般式〔I〕で表されるカプラーを使用した試料No. 2~13は、比較カプラーaを使用した試料No. 1に比べて、耐光性が大巾に改良され、かつ、耐熱湿性も優れていることから、堅牢な色素画像が形成されることが分かる。

#### 【0074】実施例2

透明ポリエチレンテレフタレートフィルム支持体上に、支持体1㎡当たり以下の構成成分からなる熱現像感光層を塗設して熱現像感光材料を作製した。

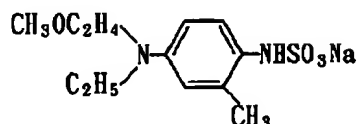
#### 【0075】

ベンズトリアゾール銀	0.6g
ゼラチン	3.0g
還元剤*1	0.97g
カプラー(29)	1.0g
沃臭化銀(銀換算)	0.45g
ポリビニルピロリドン	1.0g
ベンズトリアゾール	0.02g
抑制剤*2	0.05g
熱溶剤*3	4.5g

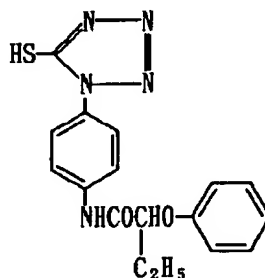
【0076】

※ ※【化16】

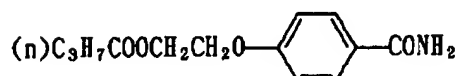
\* 1)



\* 2)



\* 3)



【0077】上記の感光材料を像様露光後、写真用パラ 50 イタ紙上にポリ塩化ビニルを塗設して得た受像材料と重

33

ね合わせて、150℃で1分間の熱現像したところ受像材料上に良好なマゼンタ色の転写画像が得られた。

## 【0078】実施例3

トリアセチルセルロースフィルム支持体の片面(表面)\*

## 裏面第1層

アルミナゾルAS-100(酸化アルミニウム)(日産化学工業株式会社製)

0.8g

## 裏面第2層

ジアセチルセルロース

100mg

ステアリン酸

10mg

シリカ微粒子(平均粒径0.2 $\mu$ m)

50mg

下引加工したトリアセチルセルロースフィルム支持体の表面上に、下記に示す組成の各層を順次支持体側から形

成して多層カラー写真感光材料14を作成した。

## 【0080】

## 第1層;ハレーション防止層(HC)

黒色コロイド銀

0.15g

紫外線吸収剤(UV-1)

0.20g

カラードシアンカプラー(CC-1)

0.02g

高沸点溶媒(O11-1)

0.20g

高沸点溶媒(O11-2)

0.20g

ゼラチン

1.6g

## 第2層;中間層(IL-1)

ゼラチン

1.3g

## 第3層;低感度赤感性乳剤層(R-L)

沃臭化銀乳剤(平均粒径0.3 $\mu$ m)(平均ヨウド含有量2.0モル%)

0.4g

沃臭化銀乳剤(平均粒径0.4 $\mu$ m)(平均ヨウド含有量8.0モル%)

0.3g

増感色素(S-1)

$3.2 \times 10^{-4}$  (モル/銀1モル)

増感色素(S-2)

$3.2 \times 10^{-4}$  (モル/銀1モル)

増感色素(S-3)

$0.2 \times 10^{-4}$  (モル/銀1モル)

シアンカプラー(C-1)

0.50g

シアンカプラー(C-2)

290.13g

カラードシアンカプラー(CC-1)

0.07g

DIR化合物(D-1)

0.006g

DIR化合物(D-2)

0.01g

高沸点溶媒(O11-1)

0.55g

ゼラチン

1.0g

## 第4層;高感度赤感性乳剤層(R-H)

沃臭化銀乳剤(平均粒径0.7 $\mu$ m)(平均ヨウド含有量7.5モル%)

0.9g

増感色素(S-1)

$1.7 \times 10^{-4}$  (モル/銀1モル)

増感色素(S-2)

$1.6 \times 10^{-4}$  (モル/銀1モル)

増感色素(S-3)

$0.1 \times 10^{-4}$  (モル/銀1モル)

シアンカプラー(C-2)

0.23g

カラードシアンカプラー(CC-1)

0.03g

DIR化合物(D-2)

0.02g

高沸点溶媒(O11-1)

0.25g

ゼラチン

1.0g

## 第5層;中間層(IL-2)

ゼラチン

0.8g

## 第6層;低感度緑感性乳剤層(G-L)

沃臭化銀乳剤(平均粒径0.4 $\mu$ m)(平均ヨウド含有量8.0モル%)

0.6g

沃臭化銀乳剤(平均粒径0.3 $\mu$ m)(平均ヨウド含有量2.0モル%)

0.2g

35	36
増感色素 (S-4)	$6.7 \times 10^{-4}$ (モル/銀1モル)
増感色素 (S-5)	$0.8 \times 10^{-4}$ (モル/銀1モル)
マゼンタカプラー (M-1)	0.45 g
カラードマゼンタカプラー (CM-1)	0.10 g
D I R化合物 (D-3)	0.02 g
高沸点溶媒 (O i l - 2)	0.7 g
ゼラチン	1.0 g
第7層; 高感度緑感性乳剤層 (G-H)	
沃臭化銀乳剤 (平均粒径 $0.7 \mu\text{m}$ ) (平均ヨウド含有量7.5モル%)	0.9 g
増感色素 (S-6)	$1.1 \times 10^{-4}$ (モル/銀1モル)
増感色素 (S-7)	$2.0 \times 10^{-4}$ (モル/銀1モル)
増感色素 (S-8)	$0.3 \times 10^{-4}$ (モル/銀1モル)
マゼンタカプラー (M-1)	0.35 g
カラードマゼンタカプラー (CM-1)	0.04 g
D I R化合物 (D-3)	0.004 g
高沸点溶媒 (O i l - 2)	0.35 g
ゼラチン	1.0 g
第8層; イエローフィルター層 (Y C)	
黄色コロイド銀	0.1 g
添加剤 (H S - 1)	0.07 g
添加剤 (H S - 2)	0.07 g
添加剤 (S C - 1)	0.12 g
高沸点溶媒 (O i l - 2)	0.15 g
ゼラチン	1.0 g
第9層; 低感度青感性乳剤層 (B-L)	
沃臭化銀乳剤 (平均粒径 $0.3 \mu\text{m}$ ) (平均ヨウド含有量2.0モル%)	0.25 g
沃臭化銀乳剤 (平均粒径 $0.4 \mu\text{m}$ ) (平均ヨウド含有量8.0モル%)	0.25 g
増感色素 (S-9)	$5.8 \times 10^{-4}$ (モル/銀1モル)
イエローカプラー (Y-1)	0.6 g
イエローカプラー (Y-2)	0.32 g
D I R化合物 (D-1)	0.003 g
D I R化合物 (D-2)	0.006 g
高沸点溶媒 (O i l - 2)	0.18 g
ゼラチン	1.3 g
第10層; 高感度青感性乳剤層 (B-H)	
沃臭化銀乳剤 (平均粒径 $0.8 \mu\text{m}$ ) (平均ヨウド含有量8.5モル%)	0.5 g
増感色素 (S-10)	$3 \times 10^{-4}$ (モル/銀1モル)
増感色素 (S-11)	$1.2 \times 10^{-4}$ (モル/銀1モル)
イエローカプラー (Y-1)	0.18 g
イエローカプラー (Y-2)	0.10 g
高沸点溶媒 (O i l - 2)	0.05 g
ゼラチン	1.0 g
第11層; 第1保護層 (P R O - 1)	
沃臭化銀 (平均粒径 $0.08 \mu\text{m}$ )	0.3 g
紫外線吸収剤 (U V - 1)	0.07 g
紫外線吸収剤 (U V - 2)	0.10 g
添加剤 (H S - 1)	0.2 g
添加剤 (H S - 2)	0.1 g
高沸点溶媒 (O i l - 1)	0.07 g
高沸点溶媒 (O i l - 3)	0.07 g

37	38
ゼラチン	0.8g
第12層：第2保護層（PRO-2）	
化合物A	0.04g
化合物B	0.004g
ポリメチルメタクリレート（平均粒径3 $\mu$ m）	0.02g
メチルメタアクリレート：エチルメタアクリレート：メタアクリル酸	
=3：3：4（重量比）の共重合体（平均粒径3 $\mu$ m）	0.13g

尚、上述の感光材料14は、さらに化合物SU-1、SU-2、粘度調整剤、硬膜剤H-1、H-2、安定剤ST-1、カブリ防止剤AF-1、AF-2（重量平均分子量10,000のもの及び1,100,000のもの）、染料AI-1、AI-2及びDI-1（9.4g/m<sup>2</sup>）を含有する。

【0081】第10層の沃臭化銀乳剤は以下の方法で調製した。

【0082】平均粒径0.33 $\mu$ mの単分散沃臭化銀粒子（沃化銀含有率2モル%）を種結晶として、沃臭化銀乳剤をダブルジェット法により調製した。

【0083】溶液<G-1>を温度70℃、pAg7.8、pH7.0に保ち、よく攪拌しながら0.34モル相当の種乳剤を添加した。

【0084】（内部高沃度相-コア相-の形成）その後、<H-1>と<S-1>を1：1の流量比を保ちながら、しだいに流量を大きくして（終了時の流量が初期\*

\*流量の3.6倍）86分を要して添加した。

【0085】（外部低沃度相-シェル相-の形成）続いて、pAg10.1、pH6.0に保ちながら、<H-2>と<S-2>を1：1の流量比で、しだいに流量を大きくして（終了時の流量が初期流量の5.2倍）65分を要して添加した。

【0086】粒子形成中のpAgとpHは、臭化カリウム水溶液と56%酢酸水溶液を用いて制御した。粒子形成後に、常法のプロキュレーション法によって水洗処理を施し、その後ゼラチンを加えて再分散し、40℃にてpHおよびpAgをそれぞれ5.8及び8.06に調整した。

【0087】得られた乳剤は、平均粒径0.80 $\mu$ m、粒径分布の広さが12.4%、沃化銀含有率8.5モル%の八面体沃臭化銀粒子を含む単分散乳剤であった。

【0088】

<G-1>	
オセインゼラチン	100.0g
化合物-Iの10重量%メタノール溶液	25.0ml
28%アンモニア水溶液	440.0ml
56%酢酸水溶液	660.0ml
水で仕上げる	5000.0ml
<H-1>	
オセインゼラチン	82.4g
臭化カリウム	151.6g
沃化カリウム	90.6g
水で仕上げる	1030.5ml
<S-1>	
硝酸銀	309.2g
28%アンモニア水溶液	当量
水で仕上げる	1030.5ml
<H-2>	
オセインゼラチン	302.1g
臭化カリウム	770.0g
沃化カリウム	33.2g
水で仕上げる	3776.8ml
<S-2>	
硝酸銀	1133.0g
28%アンモニア水溶液	当量
水で仕上げる	3776.8ml

同様の方法で、種結晶の平均粒径、温度、pAg、pH、流量、添加時間及びハライド組成を変化させ平均粒径及び沃化銀含有率が異なる前記各乳剤を調製した。いずれ

も粒径分布の変動係数20%以下のコア/シェル型単分散乳剤であった。

【0089】各乳剤は、チオ硫酸ナトリウム、塩化金酸

39

40

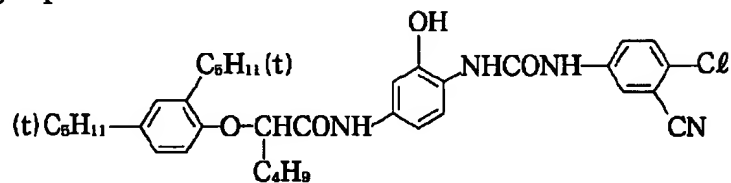
及びチオシアン酸アンモニウム存在下にて最適な化学  
 熟成を施し、増感色素、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3  
 a,7-テトラザインデン、1-フェニル-5-メルカプトテト\*

\*ラゾールを加えた。

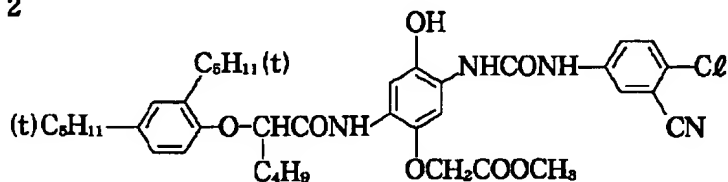
【0090】

【化17】

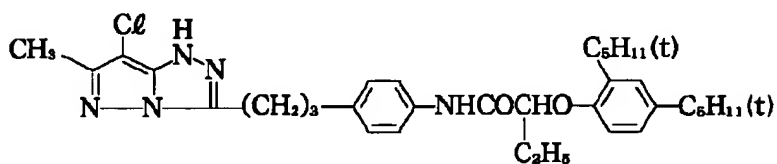
C-1



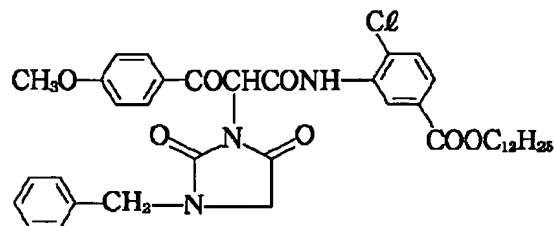
C-2



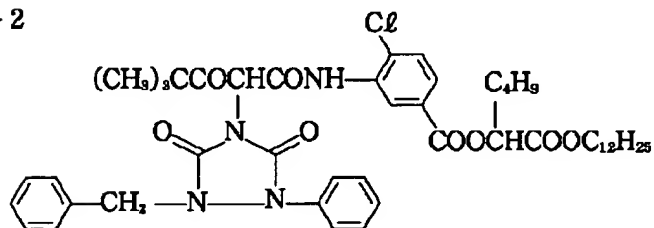
M-1



Y-1



Y-2



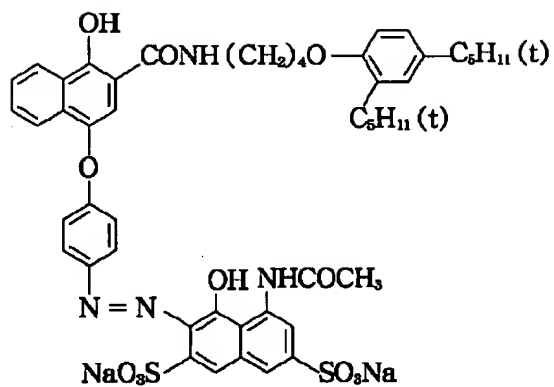
【0091】

【化18】

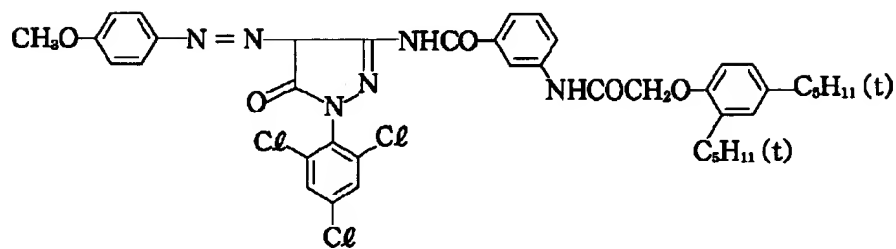
CC - 1

41

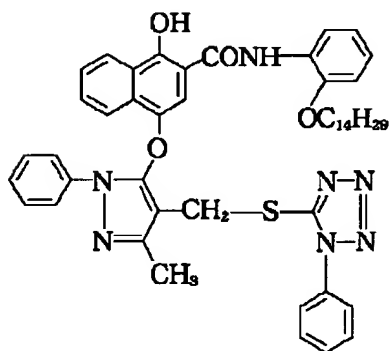
42



CM - 1



D - 1

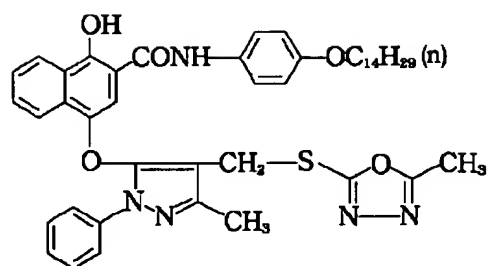


[0092]

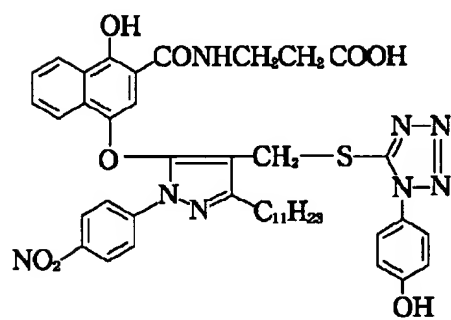
40 【化19】

43  
D-2

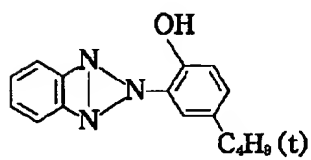
44



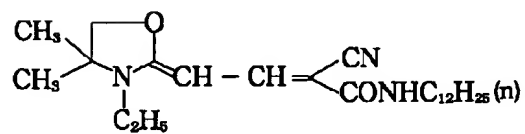
D-3



UV-1



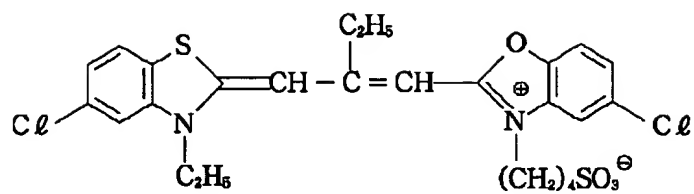
UV-2



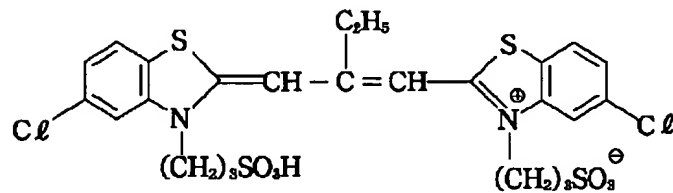
【0093】

【化20】

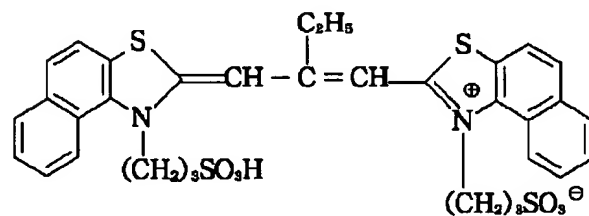
45  
S-1



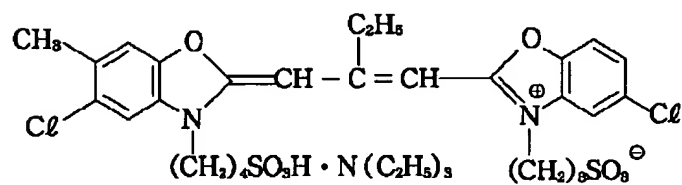
S-2



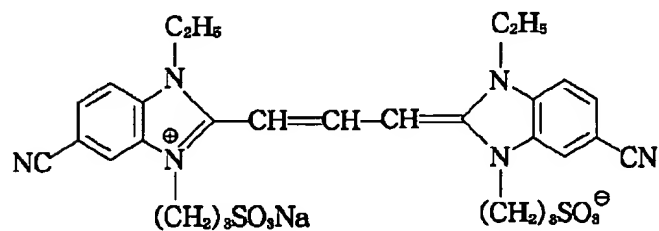
S-3



S-4



S-5

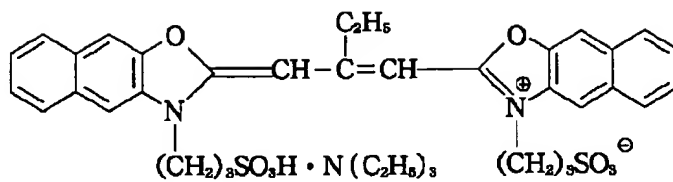


[0094]

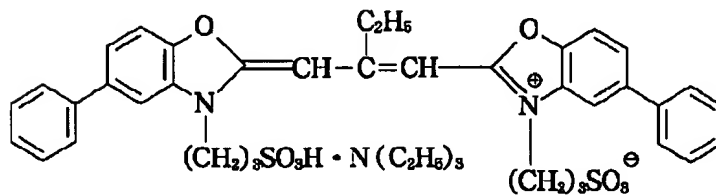
[化21]



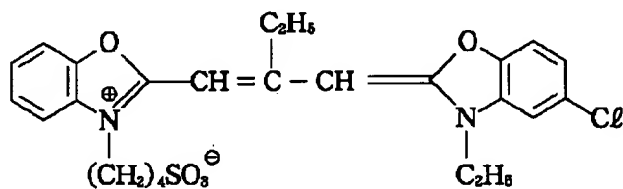
S-6



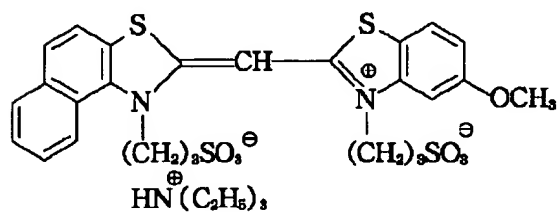
S-7



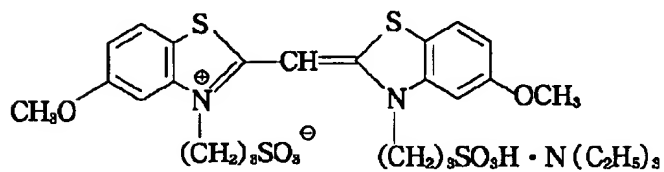
S-8



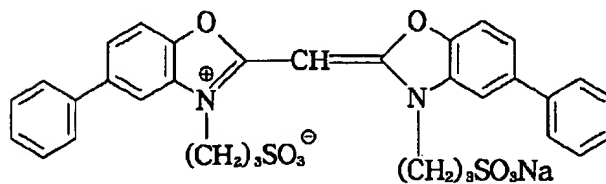
S-9



S-10



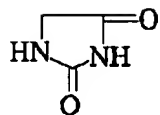
S-11



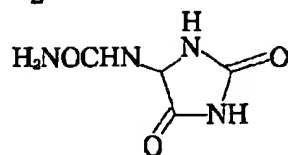
【0095】

【化22】

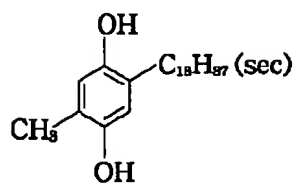
49  
HS-1



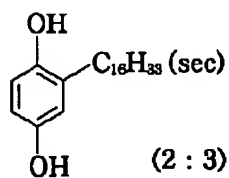
50  
HS-2



SC-1

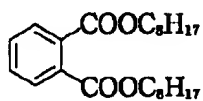


と

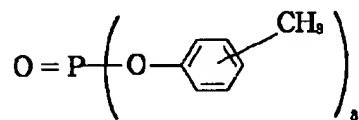


(2:3)の混合物

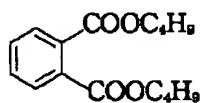
Oil-1



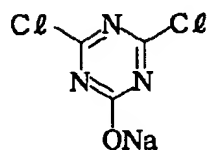
Oil-2



Oil-3



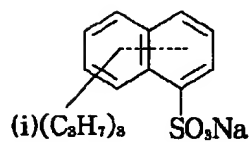
H-1



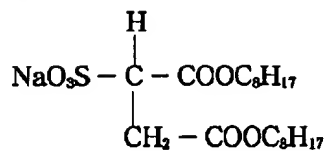
H-2



SU-1

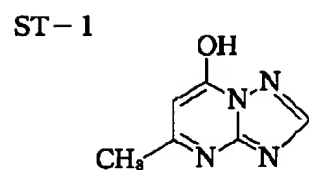
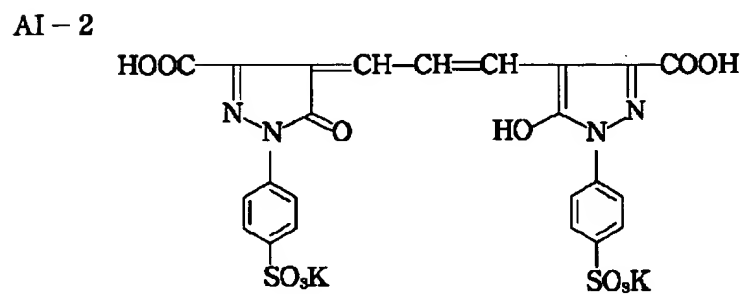
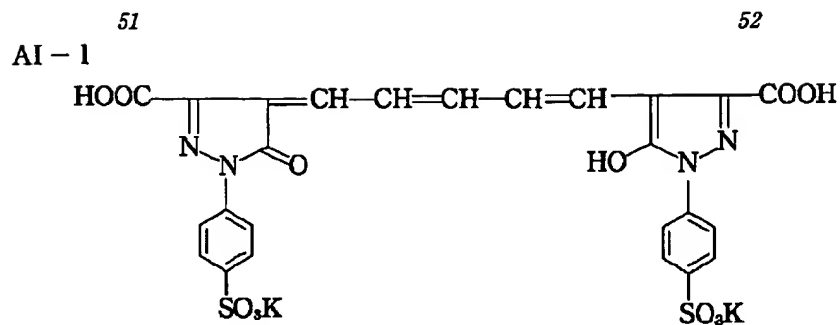


SU-2

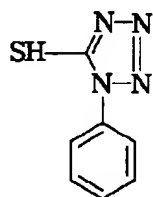


[0096]

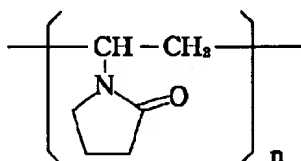
[化23]



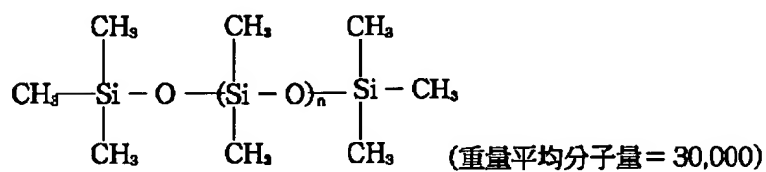
AF-1



AF-2



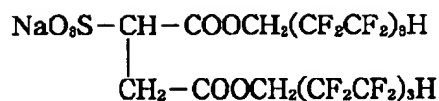
化合物 A



[0097]

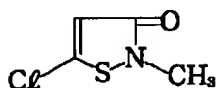
[化24]

53  
化合物 B

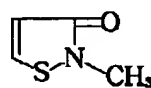


54

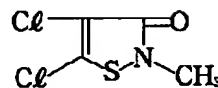
DI-1 (下記3成分の混合物)



(成分 A)



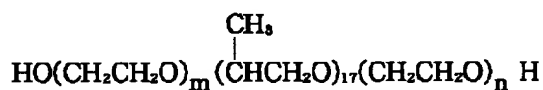
(成分 B)



(成分 C)

成分 A : 成分 B : 成分 C = 50 : 46 : 4 (モル比)

化合物-I



(平均分子量 ≒ 1,300)

【0098】試料14の第6層、第7層のマゼンタカプラーを表3に示す等モルのマゼンタカプラーに変更した以外は試料14と同様にして試料15~28を作製した。以上のようにして作製した感光材料14~28をセンチメートル用ステップウェッジを介して白色露光を行い、下記の現\*

\*像処理〔I〕に従って処理した。

【0099】現像処理〔I〕

【0100】

【表2】

処理工程	処理時間	処理温度	補充量*
発色現像	3分15秒	38 ± 0.3℃	780ml
漂 白	45秒	38 ± 2.0℃	150ml
定 着	1分30秒	38 ± 2.0℃	830ml
安 定 化	60秒	38 ± 5.0℃	830ml
乾 燥	1分	55 ± 5.0℃	—

\*補充量は感光材料1㎡当りの値である。

【0101】発色現像液、漂液、定着液、安定液及びその補充液は、以下のものを使用した。

【0102】

発色現像液

水	800ml
炭酸カリウム	30g
炭酸水素ナトリウム	2.5g
亜硫酸カリウム	3.0g
臭化ナトリウム	1.3g
沃化カリウム	1.2mg
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.5g
塩化ナトリウム	0.6g
4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)	
アニリン硫酸塩	4.5g
ジエチレントリアミン五酢酸	3.0g

55

水酸化カリウム

水を加えて1リットルとし、水酸化カリウムあるいは20 % 硫酸を用いてpH10.06に調整する。 \* 【0103】

発色現像補充液

水

炭酸カリウム

炭酸水素ナトリウム

亜硫酸カリウム

臭化ナトリウム

ヒドロキシルアミン硫酸塩

4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)

アニリン硫酸塩

水酸化カリウム

ジエチレントリアミン五酢酸

水を加えて1リットルとし、水酸化カリウムあるいは20 % 硫酸を用いてpH10.18に調整する。 ※ 【0104】

漂白液

水

1,3-ジアノプロパン四酢酸鉄(III) アンモニウム

エチレンジアミン四酢酸

硝酸ナトリウム

臭化アンモニウム

氷酢酸

水を加えて1リットルとし、アンモニア水あるいは氷酢酸を用いてpH4.4に調整する。 ★ 【0105】

漂白補充液

水

1,3-ジアノプロパン四酢酸鉄(III) アンモニウム

エチレンジアミン四酢酸

硝酸ナトリウム

臭化アンモニウム

氷酢酸

アンモニア水あるいは氷酢酸を用いてpH4.0に調整後、水を加えて1リットルとする。 ☆ 【0106】

定着液

水

チオシアン酸アンモニウム

チオ硫酸アンモニウム

亜硫酸ナトリウム

エチレンジアミン四酢酸

アンモニア水あるいは氷酢酸を用いてpH6.2に調整後、水を加えて1リットルとする。 ◆ 【0107】

定着補充液

水

チオシアン酸アンモニウム

チオ硫酸アンモニウム

亜硫酸ナトリウム

エチレンジアミン四酢酸

アンモニア水あるいは氷酢酸を用いてpH6.5に調整後、水を加えて1リットルとする。 【0108】

50

56

1.2g

800ml

35g

3g

5g

0.4g

3.1g

6.3g

2g

3.0g

700ml

125g

2g

40g

150g

40g

700ml

175g

2g

50g

200g

56g

800ml

120g

150g

15g

2g

800ml

150g

180g

20g

2g

57

58

## 安定液及び安定補充液

水

900ml

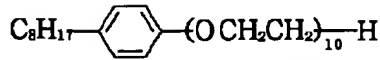
化25

2.0g

【0109】

\*【0110】

【化25】



\*

ジメチロール尿素

0.5g

ヘキサメチレンテトラミン

0.2g

1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン

0.1g

シロキサン (UCC製L-77)

0.1g

アンモニア水

0.5ml

水を加えて1リットルとし、アンモニア水あるいは50%硫酸を用いてpH8.5に調整する。

※発色最大濃度を光学濃度計PDA-65（コニカ株式会社製）を用いて緑色光により測定した。

【0111】又、試料14~28を現像処理〔I〕の発色現像液のpHを9.90とした以外は現像処理〔I〕と同様にして現像処理（現像処理〔II〕）を行った。

【0113】比感度、pH変動性を表3に示す。

【0114】

【表3】

【0112】現像処理を行った各試料についてマゼンタ※

試料 No.	使用カプラー	最大濃度	比感度	pH変動性	備 考
14	M-1	2.40	100	64	比 較
15	M-2	1.96	79	60	"
16	例示-4	2.51	110	71	本発明
17	例示-6	2.59	109	69	"
18	例示-9	2.61	106	70	"
19	例示-12	2.80	116	86	"
20	例示-15	2.71	117	79	"
21	例示-16	2.69	111	71	"
22	例示-17	2.80	119	84	"
23	例示-20	2.70	110	81	"
24	例示-22	2.75	108	77	"
25	例示-24	2.66	115	75	"
26	例示-27	2.64	109	79	"
27	例示-30	2.62	106	71	"
28	例示-32	2.73	108	70	"

【0115】表3の比感度は、カプリー濃度+0.10濃度を与える露光量の逆数の相対値であり、試料14を100とする値で示した。また比感度及び最大濃度は現像処理〔I〕における測定値である。

★【0116】pH変動性は次式により求めた。

【0117】

【数1】

★40

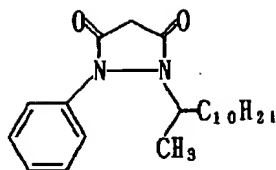
$$\frac{\text{現像処理〔II〕における試料の最大濃度}}{\text{現像処理〔I〕における試料の最大濃度}} \times 100 (\%)$$

【0118】表3より明らかなように、本発明のマゼンタカプラーを用いた試料16~28は、公知のカプラーを用いた比較試料14に比べ最大濃度、感度、pH変動性とも

著しく優れていることが分かる。

【0119】

【化26】



## 【0120】

【発明の効果】本発明によれば第1に、カラー写真用素材として用いられる新規な写真用カプラーを提供することができる。

【0121】第2に発色性に優れ発色現像液の条件の変化、特にpHの変動に対して発色性の変動が小さい、か

つ、発色性に優れ、かつ、熱・湿度および光に対し色相の変化を起こさないマゼンタ色素画像を形成する写真用カプラーを提供することができる。また、このカプラーは、熱現像感光材料の色素供与性物質としても有効である。